

L8 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
 ACCESSION NUMBER: 1997-431550 [40] WPIX
 DOC. NO. NON-CPI: N1997-359109
 DOC. NO. CPI: C1997-138210
 TITLE: Prepreg e.g. for PCB - includes epoxy resin, hardening agent, plasticiser and solvent.
 DERWENT CLASS: A21 A85 L03 V04
 PATENT ASSIGNEE(S): (MITN) MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
 COUNTRY COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
JP--09194610	A	19970729	(199740)*		7	C08J-005-24<--	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
JP--09194610	A	1996JP-0009974	19960124

PRIORITY APPLN. INFO: 1996JP-0009974 19960124

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C08J-005-24
 SECONDARY: B29C-070-06; H05K-001-03
 INDEX: B29L-009:00

BASIC ABSTRACT:

JP 09194610 A UPAB: 19971006
 Manufacture of a prepreg comprises impregnating a base material with an epoxy resin composition containing: (i) one or more kinds of epoxy resin having two or more epoxy groups in a molecule, at least one of which is brominated epoxy resin; (ii) an epoxy resin hardening agent which is a copolymer consisting of ethylene and maleic anhydride; (iii) an agent imparting flexibility which lowers the Tg by 10-20 deg. C; and (iv) a solvent. Also claimed is a laminated plate of low permittivity, low dielectric loss tangent and high heat resistance for electric insulation which is formed by laminating and moulding the prepreg.

USE - The prepreg and the laminated plate are useful for eg. printed wiring base plate for electronic instruments.

ADVANTAGE - The resin composition has good characteristics for impregnation and coating to fibrous base material. The laminated plate for electric insulation made by using the prepreg has good dielectric characteristics, heat resistance, mechanical processability and flame retardance.

Dwg.0/0

FILE SEGMENT: CPI EPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A04-F05; A04-G08A; A05-A01E2; A08-D02; A08-M09C;
 A08-S02; A09-A01A; A10-E04A; A11-B01; A11-B09A1;
 A12-E07A; L03-H04E1
 EPI: V04-R07L; V04-R07P

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194610

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/24	C F C		C 0 8 J 5/24	C F C
B 2 9 C 70/06		7511-4E	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L
H 0 5 K 1/03	6 1 0	7511-4E		6 1 0 T
		7310-4F	B 2 9 C 67/14	G

// B 2 9 L 9:00

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-9974	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月24日	(72) 発明者	浦部 博之 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内
		(72) 発明者	永井 憲 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内
		(72) 発明者	橋本 善郎 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 低誘電率及び低誘電正接樹脂組成物を用いたプリプレグ及び積層板

(57) 【要約】

【課題】 特定のスチレンと無水マレイン酸の共重合物をエポキシ樹脂の硬化剤として用い、特定の可撓性付与剤を必須成分として、誘電特性、機械加工性及び耐熱性の優れた電気用積層板材料を得る。

【解決手段】 限定されたエポキシ樹脂、スチレン及び無水マレイン酸を必須成分として得られるエポキシ樹脂硬化剤、特定の可撓性付与剤、沸点が100℃以上で、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、スチレン系化合物を共に溶解する溶剤を必須成分として含有する樹脂組成物を、繊維質基材に含浸及び塗工してなる電気用積層板材料。

【効果】 外観の良好な含浸基材を得ることが可能で、優れた誘電特性、機械加工性及び耐熱性を示す電気用積層板が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する1種または2種以上のエポキシ樹脂であり、そのうち少なくとも1種はブロム化されたものであるエポキシ樹脂(I)

スチレン及び無水マレイン酸を必須成分としてなる共重合体である、エポキシ樹脂硬化剤(II)

該エポキシ樹脂(I)と該硬化剤(II)からなる組成物に配合することで、ガラス転移温度を10~20℃低下させられる可撓性付与剤(III)

並びに、沸点が100℃以上の該樹脂(I)、該硬化剤(II)および該可撓性付与剤(III)の溶剤(IV)

を必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物を、基材に含浸してなるプリプレグ。

【請求項2】 該樹脂(I)中の平均ブロム含有率が30重量%以上、平均エポキシ当量が500以下、平均水酸基濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のプリプレグ。

【請求項3】 該硬化剤(II)が、スチレンと無水マレイン酸の構成比が9:1~5:5、酸価100~600 mg KOH/g、数平均分子量1000~3000、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有する共重合体であることを特徴とする請求項1記載のプリプレグ。

【請求項4】 該エポキシ樹脂(I)の全エポキシ基量をAとし、該硬化剤(II)の酸無水物基量をBとした時、 $A:B=1:0.3 \sim 1:1.5$ であることを特徴とした請求項1記載のプリプレグ。

【請求項5】 該可撓性付与剤(III)の配合量が、該樹脂(I)と該硬化剤(II)との総重量に対して40重量%以下であることを特徴とする請求項1記載のプリプレグ。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載のプリプレグを積層成形してなる低誘電率、低誘電正接及び高耐熱性電気絶縁材料用積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、誘電率及び誘電正接といった誘電特性に優れ、耐熱性、機械加工性、及び耐燃焼性が良好な樹脂組成物からなるプリプレグ及び電気絶縁材料用積層板に関するものである。本発明で用いる樹脂組成物は、基材への含浸性が良好で、誘電率及び誘電正接が低く、かつ耐熱性、耐薬品性及び耐燃焼性を有し、機械加工性に優れることから、電気積層板用途への使用に好適である。該樹脂組成物を用いた積層板は、優れた誘電特性を有しており、電子部品の高密度実装にともなうパターンの細密化ならびに信号伝播速度の高速化、高周波信号の低損失化が可能となることから、広範囲な多層板材料における層間絶縁層の薄肉化ならびに軽量化を達成することができる。

【0002】また、耐熱性が高いことから、近年主流になりつつある表面実装といった、基板自体が高温度条件

にさらされる製造工程において、材料の強度を維持し、膨張及び収縮量を低減することができるため、電気用積層板の製造工程をより安定したものとすることができる。

【0003】

【従来の技術】情報化社会の発展にともない、コンピューターに代表される電子機器の軽薄短小化及び高機能化が進展してきている。プリント配線板分野においても、同様の傾向にあり、高多層化ならびに薄型化及び小型化に対して強い要求がなされるとともに、配線密度の増加、処理速度の高速化及び高周波の低伝送損失といった要求が、基板材料及びその製造技術に課されている。

【0004】コンピューター演算において、信号伝播速度は、材料の誘電率の平方根に反比例することならびに伝送信号の減衰は、誘電正接に比例することなどから、高速演算用または高周波信号を扱う基板材料では、これらの値を極力低く抑えることが必要となる。誘電率を低く抑制する試みとして、ベース樹脂の組成及び骨格の変更ならびに基材の面から種々の検討が行われてきているが、未だ十分な値が得られてはいない。

【0005】電子機器用途のプリント配線基板として、これまでエポキシ樹脂を用いた積層板が広く使用されてきている。しかし、近年の電子機器における実装密度の増大にともなうパターン配線の高密度化、表面実装方式への移行及び信号伝播速度の高速化と取り扱う信号の高周波化にともない、低誘電率及び低誘電正接化ならびにその耐熱性の向上が強く要望され、樹脂組成、基材などの面から種々検討がなされてきているのが現状である。

【0006】ラジカル共重合物の中で、スチレンと無水マレイン酸を必須成分とした共重合物は、それ自身の特徴、すなわち熱安定性、熔融粘度及び融点の高さならびに種々の有機溶媒への溶解性から多くの分野で使用されている。既に公知である代表的例としては、エポキシ樹脂と上記共重合物とを混練、粉碎した塗料組成物(特開昭47-8087)、可撓性エポキシ樹脂、上記共重合物等による可撓性印刷配線板(特開昭49-109476)、エポキシ樹脂、上記共重合物、重合性不飽和基を有する樹脂及び重合性ビニルモノマーなどからなる積層板用樹脂組成物(特開平2-127415)などが挙げられる。特開昭47-8087は、塗料用組成物として部分的に硬化、粉碎されたものであり、特開昭49-109476は、フレキシブル基板とするために反応性エポキシ希釈剤としてアクリロニトリルブタジエン共重合体が必須であり、本発明のリジッド基板の加工性改善とは内容を異にする。特開平2-127415は、重合性ビニルモノマー以外の溶剤を含有しない、いわゆる湿式法プロセス用であり、通常使用されている有機溶剤を使用する乾式法プロセスには適用できず、応用範囲の限定されたものである。

【0007】エポキシ樹脂の硬化剤として、スチレンと

無水マレイン酸を必須成分とした共重合体のみを使用した実質的な2成分系では、硬化物のガラス転移温度が非常に高く、200℃を大きく越す場合が多い。このため硬化物はもろくなり、積層板とした際、強度低下や機械加工性の低下が著しい。特にドリル加工性の低下による孔内壁粗さやめっきしみ込みの増大は、スルーホールと内層導体間、またはスルーホール同士のクリアランスが狭まっている昨今のファインパターン化において、絶縁信頼性を大幅に低下させる。また、孔内めっき形状がいびつになるため、接続信頼性に欠ける。それゆえ、これまで電気用積層板に使用された事は無かった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】これまでのエポキシ樹脂積層板の多くは、主としてエポキシ樹脂をアミン系、フェノール系もしくは、酸無水物系硬化剤により半硬化させた含浸基材を積層加熱成形することにより製造されているが、近年の強い低誘電特性化の要求ならびに表面実装のような製造工程の過酷化に対して、十分な特性値が得られていないのが現状である。また、誘電特性、耐熱性などの面から、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂などを用いた積層板が提示されているが、価格が高価であることならびに成形性及び加工性が比較的難しいといった問題を抱えており、民生用途に広く展開できない状態である。これらから、比較的廉価であり、電子部品の高密度化及び表面実装に適用可能であるような、更に誘電特性に優れ、耐熱性の高い積層板が望まれている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討した結果、特定のスチレンと無水マレイン酸からなる共重合体を特定のエポキシ樹脂の必須の硬化剤として用い、特定の可撓性付与剤を添加し、かつ、特定の溶剤を用いたエポキシ樹脂組成物が、基材への含浸性ならびに塗工性が良好で、電気積層板用途に十分適用可能であり、また、該樹脂組成物を用いた積層板は、誘電率及び誘電正接が低く、かつ高耐熱性であり、十分な機械加工性を有し、難燃性付与が可能な積層板を得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する1種または2種以上のエポキシ樹脂で、全エポキシ樹脂中の平均ブロム含有率が、30重量%以上、平均エポキシ当量500以下、平均水酸基濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下であるエポキシ樹脂(I)、スチレン及び無水マレイン酸を必須成分としてなる共重合体であって、スチレンと無水マレイン酸のモル比が、9:1~5:5、酸価100~600 mg KOH/g、数平均分子量1000~3000、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有する共重合体を主な硬化剤とし、エポキシ基に対する酸無水物基のモル比が、0.3~1.5の範囲である、エポキシ樹脂硬化剤(II)、該エポキシ樹脂(I)と該

硬化剤(II)からなる組成物に配合することで、ガラス転移温度を10~20℃低下させられる可撓性付与剤(III)並びに沸点が100℃以上の該樹脂(I)、該硬化剤(II)及び該スチレン系化合物(III)の溶剤(IV)、を必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物を基材に含浸してなるプリプレグ並びに、該プリプレグを用いて積層成形してなる低誘電率、低誘電正接及び高耐熱性で機械加工性に優れた電気絶縁材料用積層板である。

【0011】本発明のエポキシ樹脂(I)は、請求項記載の1分子中に2個以上のエポキシ基を有する1種または2種以上のエポキシ樹脂で、全エポキシ樹脂中の平均ブロム含有率が30重量%以上、平均エポキシ当量500以下で、平均水酸基濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下である。本エポキシ樹脂に該当すれば、特に限定されるものではなく、ブロム化エポキシ樹脂単独もしくは、他のブロム化エポキシ樹脂、または、非ブロム化エポキシ樹脂などを、1種もしくは、2種以上適宜混合して使用することが可能である。

【0012】ブロム化エポキシ樹脂の代表的な例としては、ブロム化ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック系エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂とテトラブロムビスフェノールAの反応物などが挙げられる。非ブロム化エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA系、ビスフェノールF系、ビフェニル系、ノボラック系、多官能フェノール系、ナフタレン系、グリシジルアミン系、グリシジリエステル系、脂環式、アルコール系などが挙げられる。

【0013】平均エポキシ当量が500以上のエポキシ樹脂を用いた場合、繊維質基材への含浸性不良となることから、プリプレグの外観が著しく低下する。また、全エポキシ樹脂中の平均ブロム含有率が、30重量%以下になると、樹脂組成物(IV)全体での難燃性の保持が困難となる。

【0014】エポキシ樹脂の中には分子中に2級の水酸基を有するものがある。水酸基のような大きく分極した官能基が多いと樹脂組成物(IV)の誘電率および誘電正接が所望の値より大きくなるため、全エポキシ樹脂中の平均水酸基濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下である必要がある。

【0015】本発明のエポキシ樹脂硬化剤(II)は、スチレン及び無水マレイン酸を必須成分として得られる共重合樹脂であって、スチレンと無水マレイン酸のモル比が9:1~5:5、酸価100~600 mg KOH/g、数平均分子量1000~3000であり、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有する共重合体を主な硬化剤とし、エポキシ基に対する酸無水物基のモル比が0.3~1.5の範囲である。

【0016】その具体的な代表例としては、エルフ・アトケム社製のSMA1000A(融点160℃、ガラス転移温度154℃、酸価480 mg KOH/g)、2000A(融点15

0℃、ガラス転移温度124℃、酸価355 mg KOH/g)及び3000A(融点123℃、ガラス転移温度125℃、酸価285 mg KOH/g)などが挙げられる。

【0017】エポキシ基に対する酸無水物基のモル比が、0.3未満では、誘電特性に向上は少なく、発明効果が消失する。モル比が1.5を超えると、樹脂組成物中に未反応基が残存することから耐湿性の低下、ならびに高分子量分の増加による繊維質基材への含浸性不良といった問題を呈する。また、数平均分子量が1000以下では硬化樹脂の架橋密度が低下するため耐熱性の向上効果が得られず、3000以上ではワニスの粘度が上昇して基材への含浸性が低下する。

【0018】また、必要に応じ、周知のエポキシ樹脂の硬化剤(酸無水物、フェノール化合物、アミン化合物など)を、所期の特性を損なわない範囲において、上記重合物とあわせて使用することも可能である。

【0019】本発明では、該樹脂組成物の硬化速度を、適宜調節するために硬化促進剤を添加することを妨げない。これらは、エポキシ樹脂の硬化促進剤として一般に用いられているものであれば特に限定されない。代表的な例としては、イミダゾール類及びその誘導体ならびに第3アミン類などが挙げられる。

【0020】本発明の可撓性付与剤(III)は、該エポキシ樹脂(I)と該硬化剤(II)からなる組成物に40重量%まで配合することで、ガラス転移温度を10~20℃低下させられる化合物であり、該エポキシ樹脂(I)と該硬化剤(II)からなる硬化物よりもガラス転移温度の低い熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、反応性エラストマーなどが該当する。

【0021】該熱可塑性樹脂の具体的な代表例としては、ビスフェノールAとエピクロヒドリンからなる、実質的に直鎖状の高分子量エポキシ樹脂、およびその臭素化物、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアルキレングリコール、塩素化ポリプロピレン、ケトン樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、及び、これらの低重合体などが挙げられる。中でも、高分子量エポキシ樹脂は、エポキシ組成物への相溶性が良好で、接着力も向上するため、好ましく用いることができる。

【0022】該熱可塑性エラストマーの具体的な代表例としては、ポリブタジエンエラストマー、スチレンブタジエンコポリマー、スチレンブタジエンエチレンコポリマー、エチレンプロピレンジエンターポリマー、アクリロニトリルブタジエンコポリマー、シリコーン樹脂、ポリエステルエラストマー、スチレンブタジエンスチレンコポリマー、スチレンイソプレンスチレンコポリマー、スチレンプロピレンコポリマー、油添スチレンブタジエンコポリマー、カプロラクトン型ウレタンエラストマー、アジペート型ウレタンエラストマー、エーテル型ウレタンエラストマー、ポリエステル型ポリアミドエラス

トマー、ポリオール型ポリアミドエラストマー等が挙げられる。中でもアクリロニトリルブタジエンコポリマーは、エポキシ組成物への相溶性が良好で、接着力も向上するため、好ましく用いることができる。

【0023】該反応性エラストマーの具体的な代表例としては、エポキシ変成ポリブタジエン、無水マレイン酸変成ポリブタジエン、フェノール変成ポリブタジエン、末端カルボキシポリブタジエン、末端アミノポリブタジエン、エポキシ変成アクリロニトリルブタジエンコポリマー、無水マレイン酸変成アクリロニトリルブタジエンコポリマー、フェノール変成アクリロニトリルブタジエンコポリマー、末端カルボキシアクリロニトリルブタジエンコポリマー、末端アミノアクリロニトリルブタジエンコポリマー、水酸基末端シリコーンエラストマー、エポキシ変成シリコーンエラストマー、アミノ末端シリコーンエラストマー、酸無水物変成シリコーンエラストマー

ポリオレフィングリコール、ポリオキシアルキレンアミン類、ウレタン変成エポキシ樹脂、ラクトン変成エポキシ樹脂、水酸基末端ポリカプロラクトン、ポリプロピレングリコール変成エポキシ樹脂、ポリサルファイド変成エポキシ樹脂等が挙げられる。なお、単官能では反応性希釈剤として作用し、硬化物の耐薬品性や耐水性に悪影響をおよぼすので、1分子中に2個以上の官能基を持つことが望ましい。

【0024】可撓性付与剤は該エポキシ樹脂(I)と該硬化剤(II)からなる硬化物のガラス転移温度を10℃から20℃低下させるように、また、所望の誘電率、誘電正接を保持させるように、その種類と配合量を選択する事ができる。また配合量が40重量%を越えると、誘電特性が悪化する場合がある、難燃性の保持が困難、ワニスの増粘によりアプライ性の塗工性が低下する、等の問題が生じる。

【0025】ガラス転移温度を10℃から20℃低下させると、曲げ弾性率が減少して硬化物の靱性が向上し、機械加工時のクラックが減少する。特にドリル孔明け時の内壁粗さが減少して、回路の絶縁信頼性とスルーホール接続信頼性を向上させる。ガラス転移温度の低下が10℃未満では靱性の向上が不十分であり、20℃以上ではリジッド基板としての耐熱性が不足する。

【0026】本発明の溶剤(IV)は、沸点が100℃以上、好ましくは、120℃以上で、該樹脂(I)、該硬化剤(II)および該スチレン系化合物(III)を容易に溶解する有機化合物(良溶媒)である。代表的な例としては、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、3-メチルメトキシブタノール、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジブ

ロピレングリコールメチルエーテルなどが挙げられ、それぞれ単独もしくは、2種以上混合して使用することが可能である。また、沸点が100℃未満の他の種類の溶剤を必要に応じ、得られるプリプレグの外観を損なわない範囲内で併用してもよい。

【0027】本発明においては、所期の特性を損なわない範囲において、該樹脂組成物に対して、染料及び顔料などを添加することも可能である。

【0028】また、所期の特性を損なわない範囲において、該樹脂組成物へのUV吸収剤、蛍光増白剤、光重合開始剤及び酸化防止剤などの添加も可能である。これらは、周知であり、一般に使用されているものであれば、特に限定されない。その代表的な例としては、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、スチルベン誘導体などの蛍光増白剤、チオキサントン系などの光重合開始剤、ヒンダードフェノール系などの酸化防止剤が挙げられる。

【0029】上記の該樹脂(I)、該硬化剤(II)、該可撓性付与剤(III)および該溶剤(IV)を必須成分とする樹脂組成物を基材に含浸・乾燥し、適宜B-stage化して本発明のプリプレグを製造する。本発明のこの基材は、公知の各種電気積層板に用いられているものが使用できる。

【0030】その材質の代表的な例としては、E、D、S及びQガラスなどの無機物繊維、ポリイミド、ポリアリレート及びテトラフルオロエチレンなどの有機物繊維、及びそれらの混合物などが挙げられる。これらを用いた基材は、その形状により織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット及びサーフェシングマットなどが挙げられるが、上述の種類及び形状は、目的とする成形物の用途及び性能により適宜選択されるものであり、必要により単独もしくは、2種類以上の種類及び形状からの混合使用が可能である。厚みに特に制限はないが、通常0.03~0.5mmを用いることができ、シラン系カップリング剤に代表される処理剤により表面処理したものならびに機械的に開繊処理を施したものは、含浸性向上などの面からより好適である。

【0031】該基材に対する樹脂の含浸量は、乾燥後のプリプレグ中の樹脂含有率が20~90重量%の範囲であり、基材に含浸及び塗工させた後、100~200℃の乾燥機中で0.5~30分乾燥し、半硬化(B-stage化)させる方法などにより得られる。

【0032】本発明の積層板は、上記した本発明のプリプレグを用いて積層成形してなるものである。具体的には、本発明のプリプレグを適宜、複数枚重ね、所望によりその片面もしくは両面に銅、アルミニウムなどの金属箔を配置した構成で積層成形することにより製造する。

【0033】金属箔は、電気積層板用途で用いられているものであれば、特に限定はない。また、積層成形は、電気用の積層板、多層板などの通常の積層方法が適用でき、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、

オートクレーブ成形などを使用し、温度100~200℃、圧力2~100kg/cm²、0.03~3時間の範囲である。また、通常のあるいは本発明による積層板からなる内層用プリント配線板と組み合わせて積層加熱成形することにより、低誘電率及び低誘電正接の絶縁層を有する多層プリント配線板を製造することができる。

【0034】

【実施例】

実施例1

スチレン及び無水マレイン酸を必須成分として得られる共重合樹脂(SMA1000A)35重量%をジメチルホルムアミド(沸点153℃)に少量ずつ投入、全量が溶剤に均一溶解するまでスピードミキサーにて混合攪拌した。次いで、アルキルフェノールノボラックエポキシ樹脂とテトラプロモビスフェノールAの反応物であるエポキシ樹脂(LDX4127、エポキシ当量395、臭素含有率27重量%、水酸基濃度約 $3.5 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 、住友化学工業(株)製)の35重量%と、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152、エポキシ当量360、臭素含有率45重量%、大日本インキ化学(株)製)30重量%(2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量379、臭素含有率35%、平均水酸基濃度 $2.6 \times 10^{-4} \text{mol/g}$)、可撓性付与剤として高分子量エポキシ樹脂(H360、大日本インキ化学(株)製)の30重量%を添加して混合攪拌を続け、均一に混合した時点でスピードミキサーから取り出し、ワニスを得た。

【0035】このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、ガラスクロス(Eガラス、厚さ0.1mm)に含浸塗工し、150℃で5分~10分間乾燥して樹脂含有率45重量%のタックフリーのプリプレグを得た。次に該プリプレグを7枚重ねて上下に18μmの電解銅箔を重ねて、圧力5N/cm²、温度130℃で30分加熱し、更に220℃で1時間プレスを行い積層板を得た。製造した両面銅箔積層板の物性を測定し、表1に示した。

【0036】実施例2

溶剤としてキシレンを用い、共重合樹脂(SMA3000A)40重量%、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152)45重量%、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(ESCN220F、エポキシ当量212、住友化学工業(株)製)10重量%、(2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量333、臭素含有率37重量%、平均水酸基濃度約 $1.2 \times 10^{-4} \text{mol/g}$)、フェノールノボラック樹脂(フェノライトTD2093、水酸基当量104、大日本インキ化学(株)製)5重量%、可撓性付与剤としてアクリロニトリルブタジエンコポリマー(N-220S、日本合成ゴム(株)製)15重量%、2-エチル4-メチルイミダゾール0.05重量%添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定し、表1に示した。

【0037】実施例3

溶剤としてジメチルホルムアミドを用い、共重合樹脂 (SMA2000A) 40重量%、ブROM化フェノールノボラックエポキシ樹脂 (BREN-S、エポキシ当量285、臭素含有率35重量%、水酸基濃度 $0.1 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下、日本化薬(株)製) 60重量%、可撓性付与剤として末端カルボキシポリブタジエン (CTB2000×162、宇部興産(株)) 10重量%、2-エチル4-メチルイミダゾール0.02重量%を添加し、実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスをを用いる他は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定し、表1に示した。

【0038】実施例4

溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(沸点146℃)を用い、共重合樹脂 (SMA3000A) 49重量%、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152) 48重量%、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピコート828、エポキシ当量189、油化シェルエポキシ(株)製) 3重量% (2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量 350、臭素含有率 42重量%、平均水酸基濃度約 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/g}$)、可撓性付与剤としてポリテトラメチレングリコール (PTMG1300、三菱化学(株)製) 20重量%、2-エチル4-メチルイミダゾール0.03重量%添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスをを用いる他は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定し、表1に示した。

【0039】実施例5

溶剤として3-メチルメトキシブタノール(沸点174℃)を用い、共重合樹脂 (SMA2000A) 45重量%、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152) 46重量%、ブROM化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エピコート5048、エポキシ当量675、臭素含有率25重量%、油化シェルエポキシ(株)製) 9重量% (2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量 412、臭素含有率41重量%、平均水酸基濃度約 $4.1 \times 10^{-4} \text{mol/g}$)、可撓性付与剤として無水マレイン酸変性ポリブタジエン (BN-1015、日本曹達(株)製) 15重量

%、ジメチルベンジルアミン 0.05重量%を添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスをを用いる他は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定し、表1に示した。

【0040】比較例1

可撓性付与剤の無水マレイン酸変性ポリブタジエン (BN-1015) を配合しない以外は、実施例5と同様にして積層板を得た。この物性を表1に示した。

【0041】比較例2

可撓性付与剤のポリテトラメチレングリコール (PTMG1300) の配合量を50重量%にした以外は、実施例4と同様にして積層板を得た。この物性を表1に示した。

【0042】比較例3

実施例5において、共重合樹脂 (SMA2000A) を34重量%に、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152) を35重量%に、ブROM化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エピコート5049、エポキシ当量745、臭素含有率26重量%、油化シェルエポキシ(株)製) を31重量% (2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量540、臭素含有率36重量%、平均水酸基濃度約 $9.3 \times 10^{-4} \text{mol/g}$) に変更した以外は同様にして積層板を得た。この物性を表1に示した。

【0043】比較例4

溶剤としてDMFを用い、ジシアンジアミド2重量%、ブROM化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エピコート5048) 90重量%、クレゾールノボラックエポキシ樹脂 (ESC N220 F) 10重量%、(2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量628、臭素含有率23重量%、平均水酸基濃度約 $1.6 \times 10^{-3} \text{mol/g}$)、2-エチル4-メチルイミダゾール0.02重量%を添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスをを用いる他は実施例1と同様にしてタックフリーのアブリレグを得た。プレス温度を、130℃30分の後、180℃90分にする以外は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定し、表1に示した。

【0044】

【表1】

実施例、比較例 No	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
ガラス転移温度*1	206	190	208	184	200	220	165	190	165
曲げ弾性率 *2	2.2	2.3	2.3	2.0	2.2	2.5	1.8	2.1	2.0
内壁粗さ *3	28	30	29	26	28	40	22	26	28
燃焼性(UL94)	V0	V0	V0	V0	V0	V0	HB	V0	V0
誘電率 *4	4.4	4.3	4.0	4.3	4.0	4.2	4.7	4.5	4.9
誘電正接 *4	0.007	0.008	0.004	0.008	0.005	0.006	0.012	0.010	0.012
アブリレグ外観*5	○	○	○	○	○	○	×	×	○

注) *1: ガラス転移温度は、DMA法による 単位℃

*2: JIS C6481準拠 単位MPa

*3: 0.9φドリル 回転数60krpm 送り速度3.6 m/分にて孔明け
4000穴目付近10穴をバイアスカットした各孔最大粗さの平均値

単位 μm

*4: 誘電率、誘電正接は、常態 1 MHz にて測定。

*5: プリプレグ外観は、目視観察し、下記基準により判定した。

○: 表面形状が平滑、かつ残存気泡無し。

×: 表面凹凸多い。残存気泡多い。

【0045】実施例6

実施例5と比較例1によって得た積層板を用い、スルーホール
の接続信頼性試験を行った。各積層板に0.4 ϕ の
スルーホールを5000穴明けたパターンを用いて、MIL
-P-55110 D 4-8-6-1 に従って冷熱衝撃を100 サイ

クル加えた。冷熱衝撃前後のスルーホール導通抵抗値の
変化を表2に示す。

【0046】

【表2】

	導通抵抗 (m Ω)		変化率
	初期値	100サイクル後	(%)
実施例5	248	247	-0.4
比較例1	253	274	+8.3

【0047】

【発明の効果】本発明による樹脂組成物は、繊維質基材
への含浸及び塗工性が良好であり、該プリプレグを用い

た電気用積層板は、誘電特性、耐熱性、機械加工性及び
耐燃焼性に対し優れた性能を示していることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 荻間 正彦

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京工場内